

19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811714.2

43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280711A

22] 申请日 1998.10.6 [21] 申请号 98811714.2

30] 优先权

[32] 1997.10.10 [33] US [31] 08/948969

86] 国际申请 PCT/US98/21067 1998.10.6

87] 国际公布 WO99/19931 英 1999.4.22

85] 进入国家阶段日期 2000.5.31

71] 申请人 波利普拉斯电池有限公司

地址 美国加利福尼亚州

72] 发明人 M·Y·楚 L·C·德容赫

S·J·维斯科 B·D·卡茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

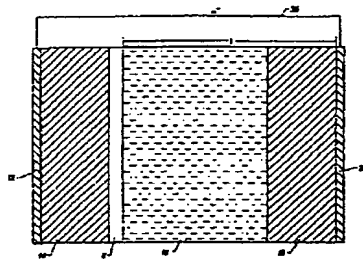
代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 12 页

[54] 发明名称 液体电解质锂-硫电池

[57] 摘要

公开了用于室温锂-硫电池的电解质溶剂。所述的溶剂包括至少一种具有乙氧基重复单元的化合物,通式为  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ , 其中  $n$  值范围为 2-10,  $R_1$  和  $R_2$  不同或相同,它们是烷基或烷氧基(包括取代的烷基或烷氧基)。另外,  $R_1$  和  $R_2$  可与  $(CH_2CH_2O)_n$  一起形成封闭的环。线性溶剂的例子包括甘醇二甲醚( $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ )。除了所述的乙氧基化合物之外,某些电解质包括供体溶剂或受体溶剂。供体溶剂的离子包括六甲基磷酰胺、吡啶、 $N,N$ -二乙基乙酰胺、 $N,N$ -二乙基甲酰胺、二甲亚砜、四甲基脲、 $N,N$ -二甲基乙酰胺、 $N,N$ -二甲基甲酰胺、磷酸三丁酯、磷酸三甲酯、 $N,N,N'$ ,  $N'$ -四乙基磺酰胺、四亚甲基二胺、四甲基亚丙基二胺、以及五甲基二亚乙基三胺。它们有助于锂离子的溶解。受体溶剂的离子包括醇类、乙二醇类和聚乙二醇类。它们有助于硫化物和多硫化物阴离子的溶解。



## 权 利 要 求 书

- 1、一种电池，包括：
  - a) 一种包括一种金属或该金属的离子的负极，
  - b) 一种包括由下列物质组成的混合物的正极：
    - i) 一种含有硫的电化学活性材料，形式为元素硫、该金属的硫化物和该金属的多硫化物中的至少一种，和
    - ii) 一种导电材料；和
    - c) 一种液体电解质，包括
      - i) 一种通式为  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  的主溶剂，其中  $n$  值范围为 2-10，
  - 5 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 不同或相同，选自烷基、烷氧基、包括取代的烷基和取代的烷氧基，及
    - iii) 一种供体数至少约 15 的共溶剂。
- 2、权利要求 1 的电池，其中在至少 50 次循环中至少约 10% 的正极中的硫被利用，其中 100% 的利用率相应于电池中硫的 1675mAh/g 电容量。
- 3、权利要求 2 的电池，其中在至少 50 次连续循环中至少约 20% 的正极中的硫被利用，其中 100% 的利用率相应于正极中硫的 1675mAh/g 电容量。
- 4、权利要求 1 的电池，其中的溶剂是化学式为  $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$  的多甘醇二甲醚。
- 5、权利要求 4 的电池，其中的溶剂是四甘醇二甲醚  $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ 。
- 6、权利要求 1 的电池，其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 与  $(CH_2CH_2O)_n$  一起形成封闭的环。
- 7、权利要求 1 的电池，其中供体溶剂的含量为至少约 10%，以体积计。
- 8、权利要求 1 的电池，其中的供体溶剂是至少一种下列物质：六甲基磷酰胺、吡啶、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、二甲亚砜、四甲基脲、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、磷酸三丁酯、磷酸三甲酯、N,N,N',N'-四乙基磷酰胺、四亚甲基二胺、四甲基亚丙基二胺、以及五甲基二亚乙基三胺。
- 9、权利要求 1 的电池，其中的电解质溶剂包括受体溶剂。
- 10、权利要求 9 的电池，其中受体溶剂是甲醇、乙二醇、聚乙二

多硫化物的混合物，并且在放电过程中这些含硫组分的比例将根据充电状态而变化。在正极中的充电/放电过程是可逆的。类似地，一旦再充电，在充电过程中含硫组分的百分含量也会变化。

5 正极的制备方式是，可使电子易于在硫和导电材料之间迁移，并且使离子在电解质和硫之间迁移。因此，在多次循环之后可实现高硫利用率。

本发明所期望的电池设计为（1）全部活性硫溶解在电解质溶液中（单相正极）和（2）其中活性硫分布在固相（有时沉淀）和液相之间。这种设计具有优点。第一种设计（全部硫溶解于电解质中）可在不产生沉淀的活性硫的条件下工作。因此，由于不产生沉淀的电活性物质而不存在电池容量降低的缺点。第二种设计由于固相活性硫含有较高密度的电活性材料而具有较高的电容量。尽管第二种设计要应付所沉淀的活性硫以及损失电活性物质的可能性，但是可使用某些设计标准以减轻这种潜在的损害。例如，电池可以在使沉淀最小的条件下构成或工作。这些构成和条件是本发明的主题。

15 在两相设计中，在这种以理论上完全充电态的电极中的硫的含量范围优选为约 10% - 90wt%（更优选为 30 - 80wt%），不包括电解质。优选地对硫基复合电极进行如此处理，使组分颗粒均匀分布，并且避免组分颗粒的聚集和/或聚结。

20 用本发明的硫基正极构成的金属-硫电池体系具有至少约 10%、更优选为至少 30% 的硫利用率，最优选为至少约 50% 的硫利用率（在单循环中）。这种利用率相应于正极中所包括的硫的最小电容值 168mAh/g（更优选为 504mAh/g，最优选为 838mAh/g）。这是基于 100% 利用率时硫的上述理论值 1675mAh/g。

## 25 电池设计

根据现有装配电池部件的技术和所需要的电池来构造合适的电池，利用本发明可制造任何已知的构型。具体结构主要取决于电池单元所需的用途。例子包括具有多孔隔膜的薄膜状电池、薄膜多层叠层制品电池、胶棒状（即螺旋缠绕）电池、棱柱状电池、硬币状电池等。

30 负极与硫正极间隔放置，两个电极之间可用隔膜隔开。集电器以常规方式与正极和负极接触，并且可将电流由外部电路引出。在通常的电池中，所有部件都包含在一合适的外壳中，例如塑料外壳，而只

有集电器在外壳之外。因此，可保护反应性元素，如负极中的钠或锂以及其他电池元素。

下面详述本发明的薄膜构型。其他常规的电池设计在现有技术中是已知的，并且可得到详细的资料。使用非薄膜设计的硫电池的例子公开在下列文献中，这些文献结合入本文供参考：(1) R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston 和 S. B. Brummer, J. Inorg. Nuc. Chem, “在非质子传递介质中多硫化锂的形成”，39, 1761 (1977)；(2) R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Suprenant 和 S. B. Brummer, “具有有机电解质的锂/溶解的硫电池”，电化学学会杂志, 126, 523 (1979)；(3) H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sterberg, 和 E. Peled, “锂硫电池”，电化学学会杂志, 135, 1045 (1988)；(4) H. Yamin 和 E. Peled, “非水液锂硫电池的电化学性”，电源杂志, 9, 281 (1983)；和(5) E. Peled, A. Gorenshtein, 和 Y. Lavi, “锂硫电池：二恶茂烷基电解质的评价”，电化学杂志, 136 (6)：1621 (1989)。

现状参照图 1，说明本发明优选技术方案的电池 10。电池 10 包括导电材料制成的负集电器 12。该集电器用于在电池端接头（未示出）和固定集电器 12 的负极 14（如锂）之间传导电子。如果负极是由锂或其他类似反应性物质制成，则优选包括相对于集电器 12 形成的保护层 8。在电解质区域 16 内负极或者正极（如果存在）都与液体电解质接触。

区域 16 由用于防止正极和负极之间电接触的隔膜的边界所限定。正极 18 与隔膜层 16 的侧面邻接，与负极 14 相对。由于电解质区域 16 是电子绝缘体，但是离子导体，正极 18 是与负极 14 之间是离子耦合但电子绝缘的。最终，将正极 18 中与电解质区域 16 相对的侧面固定在集电器 20 上。集电器 20 在正的电池端接头（未示出）与正极 18 之间提供电子连接。

对正极和负极提供电流连接的集电器 12 和 20 在电池的电化学环境下应该是抗降解的，并且应该在充放电过程中基本保持不变。在一个技术方案中，集电器是导体材料板，如铝、铜或者不锈钢。通过在集电器上直接形成正极或者通过将预制电极压制在集电器上而将正极附着在集电器上。直接在集电器上形成正极具有良好的附着性。正极